

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-258953

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 11-058512

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO

HIRAI KAZUYUKI

FUKUSHIMA HAJIME

(54) NEGATIVELY CHARGEABLE DRY TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dry toner having good negatively chargeable property and excellent heat-resistant storability, low temp. fixability and resistance against hot offset by coating at least a part of the toner surface with a resin containing negatively chargeable groups.

SOLUTION: The toner consists of a toner binder, wax, and coloring agent. At least a part of the toner surface is coated with a resin containing negatively chargeable groups. As for the toner binder, a polyester resin, styrene resin, epoxy resin, urethane resin or the like is used. The resin containing negatively chargeable groups is, for example, a resin containing anionic functional groups such as a carboxyl group, sulfonate group, phosphate group, sulfamate group and acetylacetonate group. The main structural component of the resin is, for example, polyester, styrene (co)polymer, copolymer of styrene and diene, and (co)polymer of α, β -unsatd. carboxylic acid/alkyl (meth)acrylate.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A negative triboelectric charging dry type toner, wherein this at least a part of toner surface is covered by resin (D) containing a negative triboelectric charging group in a negative triboelectric charging toner which consists of a toner binder (A), a wax (B), and colorant (C).

[Claim 2]The toner according to claim 1 which consists of particles formed when this toner distributed a toner material solution which consists of a toner binder (A), a wax (B), and colorant (C) in a drainage system medium.

[Claim 3]The toner according to claim 1 or 2 with which this toner binder (A) consists of polyester which denaturalized by a urethane bond and/or urea combination.

[Claim 4]Claims 1-3 which are 50-800 are [acid value of this resin (D)] the toners of a statement either.

[Claim 5]Claims 1-4 which are at least a kind of bases chosen from a group which consists of a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and an acetylacetonate group are [a negative triboelectric charging group of this resin (D)] the toners of a statement either.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the color toner used for electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, what carried out melt kneading of the toner binders, such as styrene resin and polyester, with colorant etc., and pulverized them as a dry type toner used for electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. is used. Frictional electrification of these dry type toners is carried out to careers, such as ferrite powder, or an electrification grant member, they are formed on a photo conductor, and are developed by the electrostatic latent image. Subsequently, after being transferred by paper etc., with a hot calender roll, heat melting is carried out and it is established. In that case, if hot calender roll temperature is too high, the problem (hot offset) which a toner fuses superfluously and welds to a hot calender roll will occur. If hot calender roll temperature is too low, the problem to which a toner does not fully fuse but fixing becomes insufficient will occur. From a viewpoint of a miniaturization of devices, such as energy saving and a copying machine, hot offset generating temperature is higher (hot offset-proof nature), and the toner with low (low temperature fixability) fixing temperature is called for. Since the

glossiness of the picture and mixed-colors nature are especially required in a full color copying machine and a full color printer, a toner needs to be low melt viscosity more, and the polyester system toner binder of sharp melt nature is used. With such a toner, since it is easy to start generating of hot offset, by the apparatus for full color, applying silicone oil etc. to a hot calender roll is performed from the former. however -- an oil tank and an oil application device are required for the method of applying silicone oil to a hot calender roll -- a device -- complexity -- it becomes large-sized. Degradation of a hot calender roll is also caused and the maintenance for every fixed time is needed. It is inescapable that oil adheres to a copy paper, the film for OHP (over head projector), etc., and there is especially a problem of aggravation of the color tone by adhesion oil in OHP.

[0003]As what reconciles the low temperature fixability of a polyester system toner binder, and hot offset-proof nature, ** The thing (JP,2-48122,B, JP,7-101318,B, JP,4-211272,A, JP,4-318012,A) using the polyester which carried out urethane denaturation as a toner binder etc. are proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, although a certain amount of [the toner currently indicated by **] improvement to coexistence of low temperature fixability and hot offset-proof nature is found, while coexistence with heat-resistant preservability is still insufficient, since glossiness is not revealed to full color, it cannot be used. Practical use is not borne in order that the urethane bond in a binder skeleton may reduce the negative triboelectric charging of a binder remarkably.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that negative triboelectric charging is good and a dry type toner excellent in both heat-resistant preservability low temperature fixability and hot offset-proof nature and a dry type toner which was excellent in the glossiness of a picture when it especially used for a full color copying machine etc. should be developed. That is, in a negative triboelectric charging toner which consists of a toner binder (A), a wax (B), and colorant (C), this invention is a negative triboelectric charging dry type toner, wherein this at least a part of toner surface is covered by resin (D) containing a negative triboelectric charging group.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail. In this invention, polyester resin (A1), styrene resin (A2), an epoxy resin (A3), urethane resin (A4), etc. are used as a toner binder (A). Desirable things are (A1), (A2), and (A3) among these. From a viewpoint of the melting nature at the time of fixing, and the smooth nature of the acquired picture, polyester resin (A1) is more preferred, and especially a desirable thing is the polyester (A1a) which denaturalized by a urethane bond and/or urea combination from a viewpoint of coexistence of low temperature fixability and hot offset-proof nature.

[0007] As polyester resin (A1), the polycondensation thing of polyols (1) and polycarboxylic acid (2), etc. are mentioned.

[0008] As polyols (1), diol (1-1) and the polyol (1-2) more than trivalent are mentioned. as diol (1-1) -- alkylene glycol (ethylene glycol.) of the carbon numbers 2-18 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, alkylene ether glycols (a diethylene glycol.) of the; carbon numbers 4-1000, such as neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, and dodecanediol Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, alicyclic diol (1 and 4-cyclohexane dimethanol.) of the; carbon numbers 5-18, such as a polypropylene glycol and polytetramethylene ether glycol ;, such as hydrogenation bisphenol A, -- the bisphenols (bisphenol A.) of the carbon numbers 12-23 alkylene oxide (ethyleneoxide.) of the carbon numbers 2-18 of the; above-mentioned alicyclic diol, such as the bisphenol F and the bisphenol S, or bisphenols Additions (the numbers of addition mols are 2-20), such as propylene oxide, butylene oxide, and alpha olefin oxide, etc. are mentioned. Things desirable [among these] are alkylene glycol of the carbon numbers 2-12, and the alkylene oxide adduct of the carbon numbers 2-18 of bisphenols, Especially a desirable thing The alkylene oxide adduct of bisphenols (especially bisphenol A) (especially 2-3-mol addition of ethyleneoxide or propylene oxide), And it is concomitant use with this and alkylene glycol (especially ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol) of the carbon numbers 2-12. the ratio in concomitant use -- the alkylene oxide adduct of bisphenols -- usually -- more than 30 mol % -- desirable -- more than 50 mol % -- it is more than 70 mol % especially preferably.

[0009] as the polyol (1-2) more than trivalent -- 3 - 8 value or polyhydric aliphatic alcohol beyond it (glycerin.) Trimethylolethane, trimethylolpropane, pentaerythritol, ; trivalent -8 values, such as sorbitol, or phenols beyond it (trisphenol PA, phenol novolac, cresolnovolak, etc.); the alkylene oxide

adduct (the numbers of addition mols are 2-20) of the carbon numbers 2-18 of the polyphenol more than trivalent [above-mentioned], etc. are mentioned.

[0010]As polycarboxylic acid (2), dicarboxylic acid (2-1) and the polycarboxylic acid (2-2) more than trivalent are mentioned, and independence (2-1) and (2-1), and a little mixtures of (2-2) are preferred. as dicarboxylic acid (2-1) -- the alkylene dicarboxylic acid (succinic acid.) of the carbon numbers 2-20 Adipic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, dodecenyl succinic acid, ; alkenylene dicarboxylic acid, such as dodecylsuccinic acid (maleic acid, boletic acid, etc.); aromatic dicarboxylic acid (phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc.) etc. are mentioned. Things desirable [among these] are alkenylene dicarboxylic acid (especially adipic acid and dodecenyl succinic acid) of the carbon numbers 4-20, and aromatic dicarboxylic acid (especially isophthalic acid and terephthalic acid) of the carbon numbers 8-20. As polycarboxylic acid (2-2) more than trivalent, the aromatic polycarboxylic acids (trimellitic acid, pyromellitic acid, etc.) of the carbon numbers 9-20, etc. are mentioned. the ratio of polyols (1) and polycarboxylic acid (2) -- as equivalent ratio $[OH]/[COOH]$ of a hydroxyl group $[OH]$ and a carboxyl group $[COOH]$ -- usually -- 2 / 1 - 1/1 -- desirable -- 1.5 / 1 - 1/1 -- it is 1.3 / 1 - 1.02/1 still more preferably.

[0011]In this invention, as polyester (A1a) which denaturalized by a urethane bond and/or urea combination, Polyester (A1-1) containing a hydroxyl group, and the reactant of polyisocyanates (3), Or a reactant with polyols (1), the reactant of (3) and isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2), an extension agent, and/or a cross linking agent (4), etc. are mentioned. [(A1-1),]

[0012]As polyester (A1-1) containing a hydroxyl group, it is a polycondensation thing of polyols (1) and polycarboxylic acid (2), and the thing using the number of equivalent of the hydroxyl group in (1) superfluously etc. are mentioned rather than the carboxyl group in (2). The number of an average of 1.5-3 hydroxyl groups contained in per molecule of polyester containing a hydroxyl group is usually [one or more] an average of 1.8-2.5 still more preferably preferably. In less than one per molecule, the molecular weight of urethane denaturation polyester becomes low, and hot offset-proof nature gets worse.

[0013]As polyols (1) and polycarboxylic acid (2), what was indicated as a constituent of the aforementioned polyester resin (A1), and the same thing are raised, and a desirable thing is also the same.

[0014]When reacting to polyester (A1-1) containing a hydroxyl group in polyisocyanates (3), polyols (1) can also be further used together. It is more desirable at the point whose hot offset-proof nature improves by using polyol (1) together. As polyols (1), an indicating-as constituent of aforementioned polyester resin (A1) thing and the same thing are mentioned. Things desirable [among these] are alkylene glycol of the carbon numbers 2-12, and the alkylene oxide adduct of bisphenols. the ratio of polyester (A1-1) containing a hydroxyl group, and polyols (1) -- as equivalent ratio [of a hydroxyl group] $[\text{OH (A1-1)}]/[\text{OH (1)}]$ -- usually -- $1/0 - 1/5$ -- desirable -- $1/0 - 1/3$ -- it is $1/0.5 - 1/3$ still more preferably.

[0015]as polyisocyanate (3) -- a carbon number (carbon in an NCO group is excluded.) Like the following, the aromatic polyisocyanate of 6-20, the aliphatic series polyisocyanate of the carbon numbers 2-18, the denaturation thing (a urethane group.) of the alicyclic polyisocyanate of the carbon numbers 4-15, the aroma aliphatic series polyisocyanates of the carbon numbers 8-15, and such polyisocyanates A carbodiimide group, an allophanate group, an urea group, a view let group, The things blocked with the compound (an oxime compound, a lactam compound) which can be desorbed from these NCO groups and two or more sorts of these mixtures, such as an urethodione group, a URETO imino group, an isocyanurate group, and an oxazolidone group content denaturation thing, are mentioned.

[0016]As an example of the above-mentioned aromatic polyisocyanate, 1 and 3- and/or 1, 4-phenylene diisocyanate, 2, and 4- and/or 2, 6-tolylene diisocyanate (TDI), Crude TDI, 2,4'- and/or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), a crude MDI[crude diamino phenylmethane The phosgene ghost of [the mixture of the condensation product; diaminodiphenylmethane which it is with formaldehyde, aromatic amine (aniline), or its mixture, and a small amount of (for example, 5 to 20 % of the weight) polyamine of three or more organic functions] : Polyallyl polyisocyanate (PAPI)], 1,5-naphthylene diisocyanate, 4,4',4''-triphenylmethane triisocyanate, m-, and p-isocyanato phenyl slufonyl isocyanate etc. are mentioned.

[0017]As an example of the above-mentioned aliphatic series polyisocyanate, Ethylene di-isocyanate, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate (HDI), Dodeca methylene di-isocyanate, 1,6,11-undecane-tri-iso-isocyanate, 2, 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, lysine

diisocyanate, Aliphatic series polyisocyanates, such as 2,6-diisocyanatomethyl caproate, bis(2-isocyanatoethyl)fumarate, bis(2-isocyanatoethyl)carbonate, and 2-isocyanatoethyl-2,6-diisocyanato hexanoate, etc. are mentioned.

[0018]As an example of the above-mentioned alicyclic polyisocyanate, Isophorone diisocyanate (IPDI), the dicyclohexyl methane- 4, 4'-diisocyanate (hydrogenation MDI), Cyclohexylene diisocyanate, methyl cyclohexylene diisocyanate (hydrogenation TDI), bis(2-isocyanatoethyl)-4-cyclohexene 1, 2-dicarboxylate, 2, and 5- and/or 2, and 6-norbornane diisocyanate etc. are mentioned.

[0019]the above -- aroma -- aliphatic series -- polyisocyanate -- an example -- ***** -- m - and/or -- p - xylylene diisocyanate (XDI) -- alpha -- alpha -- alpha -- ' -- alpha -- ' - tetramethyl one -- xylylene diisocyanate (TMXDI) -- etc. -- mentioning -- having .

[0020]In the denaturation thing of the above-mentioned polyisocyanate. The denaturation MDI (the urethane denaturation MDI, the carbodiimide denaturation MDI, trihydro cull BIRUHOSUFETO denaturation MDI, etc.). The denaturation things of polyisocyanates, such as the urethane denaturation TDI, and two or more sorts of these mixtures [for example, concomitant use with the denaturation MDI and the urethane denaturation TDI (isocyanate content prepolymer)] are contained.

[0021]What blocked the NCO group of the above-mentioned isocyanate compound with an oxime compound (methylethyl ketoxime, methylethyl ketoxime), epsilon caprolactam, a phenol derivative, etc. is raised as a block compound of the above-mentioned isocyanates.

[0022]A desirable thing among these The aromatic polyisocyanate of 6-15, It is the aliphatic series polyisocyanate of the carbon numbers 4-12, the alicyclic polyisocyanates of the carbon numbers 4-15, and these block compounds, and especially desirable things are TDI, MDI, HDI, the hydrogenation MDI and IPDI, and these methylethyl ketoxime block bodies.

[0023]The ratio of polyisocyanates (3) An isocyanate group [NCO], as equivalent ratio [NCO]/[OH] of the sum total [OH] of polyester (A1-1) containing a hydroxyl group, and polyols (1) -- usually -- 1 / 2 - 2/1 -- desirable -- 1.5 / 1 - 1/1.5 -- it is 1.2 / 1 - 1/1.2 still more preferably. [NCO]/[OH] exceeds two, or the molecular weight of urethane denaturation polyester becomes low by less than 1/2, and hot offset-proof nature gets worse.

[0024]A part of monooar can also be used together in order to adjust the molecular weight of

urethane denaturation polyester. as a monoar -- alkyl alcohol (methanol and ethanol.) alkylene oxide adducts (the ethyleneoxide addition of phenol.) of; ARURU kill alcoholic (benzyl alcohol etc.); phenols, such as butanol, octanol, lauryl alcohol, and stearyl alcohol the ethyleneoxide addition of nonyl phenol, etc. -- etc. -- it is mentioned.

[0025]The reactant with isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2), an extension agent, and/or a cross linking agent (4), an NCO group remains polyester (A1-1) and the isocyanates (3) containing a hydroxyl group -- as -- (3) -- it is superfluous and reacts -- making (A1-2) -- it can carry out and can obtain by making (4) react further. The thing of a statement and the same thing are raised with explanation of a reactant with polyester (A1-1) containing a hydroxyl group, the polyester (A1-1) which all contains the aforementioned hydroxyl group as isocyanates (3), and polyisocyanates (3), and a desirable thing is also the same.

[0026]When making polyisocyanate react to hydroxyl group content polyester and obtaining isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2), the ratio of polyisocyanate, as mole-ratio $[NCO]/[OH]$ of an isocyanate group $[NCO]$ and the hydroxyl group $[OH]$ of hydroxyl group content polyester -- usually -- $5 / 1 - 1/1$ -- desirable -- $4 / 1 - 1.2/1$ -- it is $2.5 / 1 - 1.5/1$ still more preferably.

[0027]The number of an average of 1.5-3 reactant groups contained in per molecule in this prepolymer (A1-2) is usually [one or more] an average of 1.8-2.5 still more preferably preferably. By using a mentioned range, extension of (A1-2) and/or the molecular weight of a crosslinking reaction thing become high, and hot offset-proof nature improves.

[0028]What (4-5) was blocked as an extension agent and/or a cross linking agent (4) with the compound which can be desorbed from amines (4-1), polyols (4-2), poly mercaptans (4-3), water (4-4), and the amino group of 4-1 is mentioned. Things desirable [among these] are (4-1), (4-2), (4-4), and (4-5), still more desirable things are (4-1), (4-4), and (4-5), and especially a desirable thing is the amines (4-5) and water (4-4) which were blocked.

[0029]As amines (4-1), diamine (4-1a), 3 - 6 value or polyamine beyond it (4-1b), amino alcohol (4-1c), aminomercaptan (four to 1 d), amino acid (4-1e), etc. are mentioned.

[0030]as diamine (4-1a) -- the aromatic diamine (a phenylenediamine.) of the carbon numbers 6-23 the alicyclic diamine (the 4,4'-diamino- 3 and 3' dimethyl dicyclohexyl methane.) of the; carbon numbers 5-20, such as diethyltoluenediamine and 4,4' diaminodiphenylmethane The aliphatic

diamine (ethylenediamine, a tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, etc.) of; and the carbon numbers 2-18, such as diaminocyclohexane and isophoronediamine, etc. are mentioned.

[0031]Diethylenetriamine, triethylenetetramine, etc. are mentioned as 3 - 6 value or polyamine beyond it (4-1b). As amino alcohol (4-1c), the thing of the carbon numbers 2-12 is mentioned, and ethanolamine, hydroxy ethylaniline, etc. are mentioned as an example. As aminomercaptan (four to 1 d), the thing of the carbon numbers 2-12 is mentioned, and aminoethyl mercaptan, aminopropyl mercaptan, etc. are mentioned as an example. As amino acid (4-1e), the thing of the carbon numbers 2-12 is mentioned, and aminopropionic acid, aminocaproic acid, etc. are mentioned as an example.

[0032]A desirable thing is a mixture of 4-1a (especially 4,4' diaminodiphenylmethane, isophoronediamine, and ethylenediamine) and 4-1a, and a little 4-1b (especially diethylenetriamine) among these amines (4-1). the ratio of a mixture is a mole ratio of 4-1a and 4-1b -- usually -- 100 / 0 - 100/10 -- it is 100 / 0 - 100/5 preferably.

[0033]As polyols (4-2), the same thing as the aforementioned polyols (1) is raised, and a desirable thing is also the same. As poly mercaptans (4-3), an ECHIRENJI thiol, 1,4-butanedithiol, a 1,6-HEKISANJI thiol, etc. are mentioned. As what was blocked with the compound from which the amino group of 4-1 can be desorbed (4-5), A ketimine compound, an oxazoline compound, etc. which are obtained from the amines of said 4-1a - 4-1e and the ketone (acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.) of the carbon numbers 3-8 are mentioned.

[0034]The ratio of an extension agent and/or a cross linking agent (4), The number of mols [NCO] of the NCO group in isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2), (4) as ratio [NCO]/[of the number of mols of an inner active hydrogen group [B]]/[B] -- usually -- 1 / 2 - 2/1 -- desirable -- 1.5 / 1 - 1/1.5 -- it is 1.2 / 1 - 1/1.2 still more preferably. When (4) is water (four to 1 d), water is dealt with as a divalent active hydrogen compound. Hot offset-proof nature improves by making [NCO]/[B] into a mentioned range.

[0035]A reaction stop agent can be used with (D) as occasion demands. as a reaction stop agent -- a monoisocyanate (a lauryl isocyanate.) Monoepoxide, such as a phenylisocyanate (butyl glycidyl ether etc.), monoamine (diethylamine, dibutyl amine, butylamine, lauryl amine, etc.); -- the thing (ketimine compound etc.); monooar (methanol.) which blocked monoamine Ethanol, isopropanol, butanol, phenol; monomercaptan (butyl mercaptan, lauryl mercaptan, etc.) etc. are mentioned.

[0036]the hydroxyl value of polyester resin (A1) is usually five or more -- desirable -- 10-120 -- it is 20-80 still more preferably. It becomes disadvantageous in respect of coexistence of heat-resistant preservability and low temperature fixability or less by five. the acid value of ** (A) -- usually -- 0-120 -- desirable -- 0-50 -- it is 5-30 still more preferably.

[0037]In this invention, styrene resin (A2) is obtained by carrying out copolymerization of the nitrile group content monomer etc. to styrene. As styrene, styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-hydroxystyrene, p-acetoxystyrene, vinyltoluene, ethylstyrene, phenylstyrene, benzylstyrene, etc. are mentioned. Acrylonitrile (meta), cyanostyrene, etc. are mentioned as a nitrile group content monomer. In addition to these monomers, it is alkyl (carbon numbers 1-22) ester of unsaturated carboxylic acid. [methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Decyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, tetradecyl (meta) acrylate, Hexadecyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate,], such as behenyl (meta) acrylate, a vinyl ester system monomer [vinyl acetate] etc., A vinyl ether system monomer [vinylmethyl ether] etc. halogen content vinyl system monomer [VCM/PVC] etc., diene system monomers (butadiene, isobutylene, etc.), etc. may be used together.

[0038]As an epoxy resin (A3), an addition condensation thing with bisphenols and epichlorohydrin (bisphenol A, the bisphenol F, the bisphenol S, etc.), etc. are mentioned. As polyurethane (A4), the polyaddition thing of polyols (1) and polyisocyanates (3), etc. are mentioned. (1) And the above-mentioned thing and the same thing are mentioned as (3), and a desirable thing is also the same.

[0039]the polystyrene conversion peak molecular weight measured by the GPC method of the toner binder (A) in this invention -- usually -- 1000-10000 -- desirable -- 1500-10000 -- it is 2000-8000 still more preferably. By less than 1000, heat-resistant preservability gets worse, and if 10000 is exceeded, low temperature fixability will get worse. 35-85 ** of glass transition points (Tg) of the toner binder of this invention are usually 45-70 ** preferably. At less than 35 **, the heat-resistant preservability of a toner gets worse, and if it exceeds 85 **, low temperature fixability will become insufficient. Not less than 100 ** of temperature (TG') set to 10000 dyne/cm² in 20 Hz of test frequencies as a storage modulus (G') of a toner binder is usually 110-200 ** preferably. Hot offset-proof nature gets worse at less than 100 **. 180 ** or less of temperature (Teta) which will be 1000 poise in 20 Hz of test

frequencies as viscosity of a toner binder is usually 90-160 ** preferably. If it exceeds 180 **, low temperature fixability will get worse. That is, as for TG', it is preferred from a viewpoint of coexistence of low temperature fixability and hot offset-proof nature that it is higher than Teta. As for the difference (TG' - Teta) of TG' and Teta, in other words, 0 ** or more is preferred. It is not less than 10 ** still more preferably, and is not less than 20 ** especially preferably. A maximum in particular is not limited. As for the difference of T[from a viewpoint of coexistence of heat-resistant preservability and low temperature fixability] eta, and Tg, 0-100 ** is preferred. It is 10-90 ** still more preferably, and is 20-80 ** especially preferably.

[0040] Hereafter, resin (D) containing negative triboelectric charging is explained in full detail. In this invention, resin containing anionic functional groups, such as a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and an acetylacetonate group, etc. are raised as resin (D) containing negative triboelectric charging.

[0041] as a main skeleton ingredient of ** (D), the polymer (**) (D4) of polyester (D1), polymer [of styrene] (**) (D2), copolymer [of styrene and diene] (D3), alpha, and beta-unsaturated carboxylic acid / alkyl (meta-) acrylate, etc. are raised.

[0042] As polyester (D1-1) containing a carboxyl group, The thing are a polycondensation thing of polyols (1) and polycarboxylic acid (2), and using the carboxyl group in (2) more superfluously than the number of equivalent of the hydroxyl group in (1), (1) The thing etc. which made the polycarboxylic acid (2-2) more than trivalent react to the thing using the number of equivalent of the inner hydroxyl group more superfluously than the carboxyl group in (2) are raised. What was indicated as a constituent of the aforementioned polyester resin (A1), respectively as polycarboxylic acid (2-2) more than polyols (1), polycarboxylic acid (2), and trivalent, and the same thing are raised, and a desirable thing is also the same. Are a polycondensation thing of polyols (1) and polycarboxylic acid (2), and the polyols (1) of the thing using the carboxyl group in (2) more superfluously than the number of equivalent of the hydroxyl group in (1), and the ratio of polycarboxylic acid (2), as equivalent ratio [OH]/[COOH] of a hydroxyl group [OH] and a carboxyl group [COOH] -- usually -- 1 / 2 - 1/1 -- desirable -- 1 / 1.8 - 1/1.02 -- it is 1 / 1.5 - 1/1.05 still more preferably. (1) The polyols (1) of the thing to which the polycarboxylic acid (2-2) more than trivalent was made to react at the thing using the number of equivalent of the inner hydroxyl group more superfluously than the carboxyl group in

- (2), and the ratio of polycarboxylic acid (2), as equivalent ratio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ of a hydroxyl group $[\text{OH}]$ and a carboxyl group $[\text{COOH}]$ -- usually -- $2/1 - 1/1$ -- desirable -- $1.8/1 - 1.02/1$ -- it is $1.5/1 - 1.05/1$ still more preferably. the ratio of the polycarboxylic acid (2-2) more than trivalent -- as mole ratio $[2-2]/[\text{OH}]$ of the polycondensation thing of polyols (1) and polycarboxylic acid (2), and ** -- usually -- $2/1 - 1.02/1$ -- desirable -- $2/1 - 1.1/1$ -- it is $2/1 - 1.5/1$ still more preferably.

[0043]As polyester (D1-2) containing a sulfonic group, the polycondensation thing of the polycarboxylic acid (2-3) containing polyols (1), polycarboxylic acid (2), and/or a sulfonic group, etc. are raised. As polycarboxylic acid (2-3) containing a sulfonic group, the ethyleneoxide adduct of 4-sulfoisophtharate, the propylene oxide adduct of 4-sulfoisophtharate, ethylene / propylene oxide adduct of 4-sulfoisophtharate, etc. are raised. What was indicated as a constituent of the aforementioned polyester resin (A1) as polyols (1) and polycarboxylic acid (2), respectively, and the same thing are raised, and a desirable thing is also the same. The ratio of the polycarboxylic acid (2-3) containing polyols (1), polycarboxylic acid (2), and/or a sulfonic group, as equivalent ratio $[\text{OH}]/[\text{COOH}]$ of a hydroxyl group $[\text{OH}]$ and a carboxyl group $[\text{COOH}]$ -- usually -- $1/2 - 1/1$ -- desirable -- $1/1.8 - 1/1.02$ -- it is $1/1.5 - 1/1.05$ still more preferably.

[0044]As a polymer (**) (D2-1) of the styrene containing a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group, a polymerization nature monomer (d2-1), a polymer (**) of styrene, etc. which have the above-mentioned anionic functional group are raised.

[0045]as ** (d2-1) -- alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid [(meta-) acrylic acid. Polybasic acid or its acid anhydrides, such as monobasic acids, such as crotonic acid, maleic acid, itaconic acid, and fumaric acid, The polymerization nature monomer [alkyl allylsulfo sodium succinate which has] and sulfonic groups, such as monoalkyl ester of these polybasic acid, The polymerization nature monomer which has] and phosphate groups, such as 3-methylpropyl acrylamide sulfonic acid, [phosphoric acid mono- (**) ester of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate], etc., The polymerization nature monomer [2-ethylhexyl (meta) acrylate ester of a sulfamic acid-ethyleneoxide adduct], etc. which has a sulfamic acid group, the monomer [2-acetylacetonate ethyl (meta) acrylate] etc. which has an acetylacetonate group, etc. are raised. The polymerization nature monomer in which a thing desirable [among these] has alpha, beta-unsaturated carboxylic acid, and a sulfonic group, Are a polymerization nature

monomer which has a phosphate group, and especially a desirable thing Acrylic acid (meta), It is phosphoric acid mono- (**) ester of a maleic anhydride, itaconic acid, maleic anhydride monoalkyl ester, 3-methylpropyl acrylamide sulfonic acid, and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate.

[0046]As styrene which constitutes the polymer (**) (D2-1) of this styrene, Styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-hydroxystyrene, p-acetoxystyrene, vinyltoluene, ethylstyrene, phenylstyrene, benzylstyrene, etc. are mentioned. A thing desirable [among these] is concomitant use of styrene and styrene, and other styrene, and especially a desirable thing is styrene.

[0047]In (D2-1), copolymerization of a small amount of other monomers can also be carried out with ** (d2-1) and styrene. As a monomer of copolymerizable others, alkyl (meta) acrylate [methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate,], such as lauryl (meta) acrylate and stearyl (meta) acrylate, Substituted alkyl (meta) acrylate [hydroxyethyl (meta) acrylate,], such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate, unsaturated nitrile [(meta) acrylonitrile] etc., vinyl ester [vinyl acetate] etc., vinyl ether [butylvinyl ether] etc., alpha olefin [a hexene, octene, dodecen], etc., etc. are mentioned. Things desirable [among these] are alkyl (meta) acrylate, substituted alkyl (meta) acrylate, and unsaturated nitrile, and still more preferably, They are alkyl (meta) acrylate which has an alkyl group of C1-C12, hydroxyethyl (meta) acrylate, and acrylonitrile (meta). A carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group A polymerization nature monomer (d2-1), The copolymerization ratio of styrene and other copolymerizable monomers, Usually, 5 to 99 % of the weight and styrene is [the monomer / of (d2-1) / of 1 to 95 % of the weight and others] 0 to 10 % of the weight, and styrene is [the other monomers of (d2-1)] 0 to 5 % of the weight two to 90% of the weight ten to 98% of the weight preferably.

[0048]As a copolymer (D3-1) of the styrene containing a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group, and diene, The copolymer etc. of the polymerization nature monomer (d2-1) and styrene which have the above-mentioned anionic functional group, and diene are raised.

[0049]As styrene which constitutes (D3-1), the same thing as the above (D2-1) is mentioned, and a desirable thing is also the same. As diene, butadiene, isoprene, chloroprene, hexadiene, octadien, etc.

are mentioned. Things desirable [among these] are butadiene, isoprene, and chloroprene, and especially desirable things are butadiene and isoprene. In (D3-1), copolymerization of a small amount of other monomers can also be carried out with ** (d2-1), styrene, and diene. As a monomer of copolymerizable others, the same thing as the above (D2-1) is mentioned, and a desirable thing is also the same. A carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group A polymerization nature monomer (d2-1), The copolymerization ratio of styrene, diene, and other copolymerizable monomers, Usually, five to 98% of the weight, in other monomers, styrene is [diene] 0 to 10 % of the weight, and (d2-1) one to 40% of the weight one to 94% of the weight preferably, Diene is [(d2-1) / the other monomers of styrene] 0 to 5 % of the weight two to 30% of the weight two to 85% of the weight ten to 96% of the weight.

[0050]As a polymer (**) (D4-1) of beta-unsaturated carboxylic acid / alpha [containing a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group], and alkyl (meta) acrylate, The polymer of the polymerization nature monomer (d2-1) which has the above-mentioned anionic functional groups, such as poly(meta) acrylic acid, the copolymer of ** (d2-1) and alkyl (meta) acrylate, etc. are raised. As alkyl (meta) acrylate which constitutes (D4-1), Alkyl (meta) acrylate [methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate,] and substituted alkyl (meta) acrylate [hydroxyethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate], etc., such as lauryl (meta) acrylate and stearyl (meta) acrylate, are raised. A thing desirable [among these] is the alkyl (meta) acrylate and hydroxyethyl (meta) acrylate which have an alkyl group of C1-C12. In (D4-1), copolymerization of a small amount of other monomers can also be carried out with an AKURURI (meta) rate. As a monomer of copolymerizable others, unsaturated nitrile [(meta) acrylonitrile] etc., vinyl ester [vinyl acetate] etc., vinyl ether [butylvinyl ether] etc., alpha olefin [a hexene, octene, dodecen], etc., etc. are mentioned.

[0051]Things desirable [among these] are unsaturated nitrile, and are acrylonitrile (meta) still more preferably. A carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group A polymerization nature monomer (d2-1), The copolymerization ratio of alkyl (meta) acrylate and other copolymerizable polymerization nature monomers, Usually, five to 100% of the weight, (d2-1) is [alkyl (meta) acrylate] 0 to 10 % of the weight, and other polymerization nature

monomers zero to 95% of the weight preferably, Alkyl (meta) acrylate is [the other monomers of (d2-1)] 0 to 5 % of the weight zero to 90% of the weight ten to 96% of the weight.

[0052]the acid value of the resin (D) which contains negative triboelectric charging in this invention -- usually -- 50-800 -- desirable -- 60-750 -- it is 70-700 especially preferably. the weight average molecular weight of the polystyrene conversion by the GPC method of ** (D) -- usually -- 1000-1,000,000 -- desirable -- 10,000-800,000 -- it is 50,000-500,000 still more preferably.

[0053]in this invention, a publicly known thing can be used as a wax (B) -- for example, a polyolefine wax (polyethylene wax.) ; long-chain-hydrocarbon [, such as polypropylene wax,] (paraffin wax, SAZORU wax, etc.); -- carbonyl group content waxes (carnauba wax, a montan wax, distearyl ketone, etc.) etc. are mentioned. The melting point of a wax is usually 40-160 **, and is 60-90 ** still more preferably 50-120 ** preferably. As measured value in a temperature higher 20 ** than the melting point, 5-1000 cps is desirable still more preferred, and the melt viscosity of a wax is 10-100 cps. The content of the wax (B) in a toner is usually 2 to 30 % of the weight, and is 3 to 25 % of the weight preferably.

[0054]As colorant (C) of this invention, a publicly known color, paints, and magnetic powder can be used. Specifically Carbon black, Sudan black SM, the first yellow G. Benzidine yellow, pigment yellow, the India first orange, YI GASHIN red, bara nit aniline red, toluidine red, the carmine FB, The pigment orange R, Lake Red 2G, the rhodamine FB, a rhodamine B rake, A methyl-violet-B rake, copper phthalocyanine blue, pigment blue, PURIRIANTO green, Phthalocyanine Green, the oil yellow GG, the kaya set YG, ora ZORU Brown B, the oil pink OP, magnetite, iron black, etc. are mentioned. The content of colorant (C) in a toner is usually 3 to 10 % of the weight preferably two to 15% of the weight.

[0055]The manufacturing method of the toner binder (A) of this invention is illustrated. Polyester resin (A1) is obtained by heating and carrying out dehydration condensation of polycarboxylic acid and the polyol to 150-280 ** under existence of publicly known esterification catalysts, such as tetrabutoxy titanate and Djibouti rutin oxide. It is also effective to use decompression in order to raise the reaction velocity of the reaction last stage.

[0056]The polyester (A1a) which denaturalized by a urethane bond and/or urea combination A one-shot process, It can obtain by publicly known methods, such as the prepolymer method, and is

obtained by making polyisocyanates (3) react to the polyols (2) used by (A1) and necessity at 50-140 ** for 10 minutes - 48 hours. When making it react, a solvent can also be used as occasion demands. as an usable solvent -- aromatic solvent (toluene, xylene, etc.); ketone (acetone.) ; ester species, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone (ethyl acetate etc.); an inertness thing is mentioned to isocyanates (3), such as amide (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.) and ether (tetrahydrofuran etc.).

[0057](A1a) can obtain isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2) by the ability to react to an extension agent and/or a cross linking agent (4). Isocyanate group content polyester prepolymers (A1-2) are obtained by using superfluous isocyanates (3) with the same manufacturing method as (A1a). The reactant with (A1-2), an extension agent, and/or a cross linking agent (4) is obtained by making it react at 0-140 ** under existence of water for 10 minutes - 48 hours. It may continue at a prepolymer reaction, this reaction is good in a line, and after adding (4) to a prepolymer (A1-2), it may be made to distribute in a drainage system medium, and it may be performed.

[0058]The manufacturing method of resin (D) containing the negative triboelectric charging of this invention is illustrated. As polyester (D1-1) containing a carboxyl group, and polyester (D1-2) containing a sulfonic group, it can obtain with the same manufacturing method as polyester resin (A1).

[0059]The polymer (**) (D2-1) of the styrene containing a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, a sulfamic acid group, and/or an acetylacetonate group, Content **** for the above-mentioned anionic functional group The copolymer of styrene and diene (D3-1), The polymer (**) (D4-1) of beta-unsaturated carboxylic acid / alpha [containing the above-mentioned anionic functional group] and alkyl (meta) acrylate is obtained by carrying out copolymerization of the constituent monomer by a publicly known radical initiator. as a radical initiator -- an azo initiator (azobisisobutyronitrile.) Peroxide system initiators (benzoyl peroxide, t-butyl par benzoate, di-t-butyl peroxide, di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate, etc.), such as azobisvaleronitrile, etc. are mentioned. As a polymerization method, publicly known polymerization methods, such as solution polymerization, bulk polymerization, suspension polymerization, and an emulsion polymerization, can be used. as the solvent used in the case of solution polymerization -- aromatic solvent (toluene, xylene, etc.); ketones (acetone.) Methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, etc.;

halogen system solvent; (dichloroethane etc.), amide series solvents (dimethylformamide etc.), etc. can be used. When a solvent is used, a solvent is distilled out under ordinary pressure and decompression after a polymerization. When obtaining by suspension polymerization, it can polymerize underwater using organic system dispersing agents, such as a dispersing agent of inorganic systems, such as calcium carbonate and calcium phosphate, or polyvinyl alcohol, and methylation cellulose. Although polymerization temperature is chosen by the molecular weight of the radical initiator to be used and a toner binder, it is usually 50-170 °C preferably 5-200 °C.

Polymerization time is usually 2 to 24 hours preferably for 1 to 48 hours. [0060]The negative triboelectric charging dry type toner of this invention can be characterized by covering at least a part of surface of a toner by resin (D) containing a negative triboelectric charging group, and covering by resin (D) of a toner surface can be performed by the method etc. which were illustrated below.

By adding resin (D) at the time of mixing of a toner component, scouring, and grinding, add resin (D) at the time of mixing of a method resin toner component which exposes resin (D) on the surface, and it scours, It is meltable in method resin (D) which makes resin (D) shift to the surface when carrying out wet agglomeration in a drainage system medium, and a toner dissolves resin (D) in an insoluble solvent, make it distribute further, and resin (D) After [fixed] carrying out time churning, Since the whole toner surface can be efficiently covered among the method described methods which filter or distill out a solvent and coat it on the surface of resin (D), method resin is preferred. When performing wet agglomeration of a toner in order to perform diameter[of a granule]-izing of a toner, sharp-ization of particle size distribution, etc. for high-definition-izing and the improvement in resolution, method resin or resin is preferred. as the solvent used by method resin -- water -- although it may be independent, when resin (D) does not melt easily, water and the solvent which can be mixed can also be used together. As a solvent which can be mixed, alcohol (methanol, isopropanol, ethylene glycol, etc.), dimethylformamide, a tetrahydrofuran, Cellosolve (methyl Cellosolve etc.), and low-grade ketone (acetone, methyl ethyl ketone, etc.) are mentioned. The amount of the solvent used is usually 100 to 1000 weight section preferably 50 to 2000 weight section to the toner whole [100 copies of]. In less than 50 weight sections, the dispersion state of a toner is bad and the particle toner of predetermined particle diameter is not obtained. It is not economical if 20000 weight sections are exceeded. As a temperature which distributes a toner in the solvent which dissolved resin (D), 0-150 °C (under application of pressure) is

usually 40-98 ** preferably. The time which distributes a toner is usually 10 minutes - 6 hours preferably for 1 minute - 12 hours. Although a solvent is filtered or distilled out after the above-mentioned operation, in order to perform covering by (D) of a toner surface enough, its method of distilling out a solvent is preferred. As a temperature which distills out a solvent, 0-140 ** is usually 25-100 ** preferably. In order to distill out promptly, it may carry out under decompression.

[0061]In the dry type toner of this invention, a charge controlling agent and a plasticizer can also be further used in addition to a wax (B) and colorant (C). As a charge controlling agent, a publicly known thing, i.e., nigrosine dye, a quarternary-ammonium-salt compound, quarternary-ammonium-salt group content polymer, metal-containing azo dye, salicylic acid metal salt, sulfonic group content polymer, ** fluorine system polymer, halogenation aromatic ring content polymer, etc. are mentioned. The content of a charge controlling agent is usually 0 to 5 % of the weight. As a plasticizer, publicly known things, such as colloidal silica, alumina powder, titanium oxide powder, and calcium carbonate powder, can be used. The content of a plasticizer is usually 0 to 5 % of the weight.

[0062]the particle diameter of the particles formed of the elongation reaction and/or crosslinking reaction of (A) in this invention -- the viewpoint of development nature and resolution to a median diameter (d50) -- usually -- 3-15-micrometer 2-20 micrometers are 4-8 micrometers still more preferably preferably. The more nearly spherical one of shape is preferred from a fluid viewpoint.

[0063]The dry type toner of this invention can be manufactured by the method of following ** and **, etc.

** The method ** distribution granulation method for carrying out melt kneading, pulverizing after that using a jet mill etc., carrying out pneumatic elutriation further, and obtaining color toner, after carrying out the dry type blend of the kneading pulverizing method toner material (for example, method given in JP,9-15902,A)

A toner binder makes a meltable solvent distribute a toner material after dissolution distribution to the poor solvent (for example, water) of the bottom toner binder of churning, subsequently distill out a solvent, particle toner is made to form, and they are solid liquid separation and a method of drying and obtaining color toner after cooling.

- A thing desirable [among these] is ** distribution granulation method, and its distributed granulation method the poor solvent used as especially a disperse phase is a drainage system medium is preferred. As a method of it being stabilized and making a toner dispersing element forming in a drainage system medium, the constituent of a toner raw material is added into a drainage system medium, and the method of distributing according to shearing force, the method of making a micro porous body pass the constituent of a toner raw material, and distributing in a drainage system dispersing element, etc. are mentioned. After mixing a toner raw material beforehand, added the mixture into the drainage system medium, and made it more desirable to mix them, when a toner binder (A) and other toner raw materials (colorant, a release agent, a charge controlling agent, etc.) make a dispersing element form in a drainage system medium, but to distribute. Other toner raw materials, such as colorant, a release agent, and a charge controlling agent, may be added after necessarily not mixing when making particles form in a drainage system medium, and making particles form. For example, after making the particles which do not contain colorant form, colorant can also be added by the method of publicly known dyeing.

[0064]Although not limited especially as the method of distribution, publicly known equipment of a low-speed shear type, a high-speed shear type, a friction type, a high pressure jet type, an ultrasonic wave, etc. is applicable. In order for the particle diameter of a dispersing element to be 2-20 micrometers, a high-speed shear type is preferred. When a high-speed shear type dispersion machine is used, number of rotations does not have limitation in particular, but 1000-30000 rpm is usually 5000-20000 rpm preferably. Although dispersion time does not have limitation in particular, when it is a batch method, it is usually 0.1 to 5 minutes. As a temperature at the time of distribution, 0-150 ** (under application of pressure) is usually 40-98 ** preferably. The viscosity of the dispersing element which the elevated temperature one becomes from a toner binder (A) is low, and distribution is preferred at an easy point.

[0065]The amount of the drainage system medium used to 100 copies of toner binders (A) is usually 100 - 1000 weight section preferably 50 to 2000 weight section. In less than 50 weight sections, the dispersion state of (A) is bad and the particle toner of predetermined particle diameter is not obtained. It is not economical if 2000 weight sections are exceeded. A dispersing agent can also be used if needed. The way which used the dispersing agent is preferred at the point that distribution is

stable, while particle size distribution becomes sharp. As a dispersing agent, a water soluble polymer (polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cell roll, etc.), Publicly known things, such as inorganic powder (calcium carbonate powder, calcium phosphate powder, hydroxyapatite powder, silica impalpable powder, etc.) and surface-active agents (sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium lauryl sulfate, sodium oleate, etc.), can be used. It is more desirable from the electrified surface of a toner to be also able to assume that this dispersing agent has remained in the toner particle surface, when a dispersing agent is used, but to carry out washing removal after extension and/or crosslinking reaction.

[0066]In order to make low viscosity of the dispersing element which consists of toner binders (A), (A) can also use a meltable solvent. The way which used the solvent is preferred at the point that particle size distribution becomes sharp. As for this solvent, it is preferred that the boiling point is the volatility below 100 °C from the point that removal is easy. As this solvent, ethyl acetate, acetone, methyl ethyl ketone, etc. are mentioned. 0-100 copies of amount of the solvent used to 100 copies of toner binders (A) are 0-300 copies of usually 25-70 copies still more preferably preferably. When a solvent is used, it warms and removes under ordinary pressure or decompression after extension and/or crosslinking reaction.

[0067]The dry type toner of this invention is obtained by drying the powder obtained in this dispersing element by carrying out solid liquid separation of extension and/or the particle toner which made carry out crosslinking reaction and was formed with a centrifuge, a SUPAKURA filter, the filter press, etc. It can carry out using publicly known equipment, such as a fluid bed type dryer, a reduced-pressure-drying machine, and a dryer of the °C style, as a method of drying the obtained powder. If needed, it can classify using a pneumatic classifier etc. and can also be considered as predetermined particle size distribution.

[0068]It is mixed with carrier particles, such as a ferrite which coated the surface if needed with iron powder, a glass bead, nickel powder, a ferrite, magnetite, and resin (an acrylic resin, silicone resin, etc.), and the dry type toner of this invention is used as a developer of an electric latent image. It can rub against members, such as an electrifying blade, instead of a carrier particle, and an electric latent image can also be formed. The dry type toner of this invention is fixed to base materials (paper, polyester film, etc.) with a copying machine, a printer, etc., and let it be a recording material. As a

method fixed to a base material, a publicly known hot calender roll fixing method, the flash fusing method, etc. are applicable.

[0069]Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to this. Hereafter, a part shows a weight section.

[0070]

[Example]In the reaction vessel to which example 1 (composition of a toner binder) condenser tube, the agitator, and the nitrogen introducing pipe were attached, 343 copies of 2 mol of bisphenol A ethyleneoxide additions, 166 copies of isophthalic acid, and two copies of Djibouti rutin oxide are put in, After reacting at 230 ** by ordinary pressure for 8 hours and reacting by decompression of further 10 - 15mmHg for 5 hours, It cooled to 110 **, and 17 copies of isophorone diisocyanate was put in toluene, the reaction was performed at 110 ** for 5 hours, subsequently desolventization was carried out, and urethane denaturation polyester (1) of the weight average molecular weight 72000 was obtained. The polycondensation of 570 copies of 2 mol of bisphenol A ethyleneoxide additions and 217 copies of terephthalic acid was carried out at 230 ** under ordinary pressure like the above for 6 hours, and the polyester (a) in which the peak molecular weight 2400, the hydroxyl value 51, and the acid value 5 have not denaturalized was obtained. Like the above, 570 copies of 2 mol of bisphenol A ethyleneoxide additions, Carried out the polycondensation of 217 copies of terephthalic acid at 230 ** under ordinary pressure for 6 hours, and, subsequently cooled to 180 **, and added 116 copies of trimellitic anhydride to this, it was made to react by 180 ** ordinary pressure for 2 hours, and the resin (D1) which has negative triboelectric charging was obtained. AV of (D1) was 71. (D1) 100 copies were dissolved in 200 copies of ethyl acetate, it mixed, and the carboxyl group which adds a diethanolamine part (D1) was used as amine salt. 300 copies of acetic acid solutions of 200 copies of urethane denaturation polyester (1), 700 copies of polyester (a) which has not denaturalized, and the resin (D1) which has negative triboelectric charging, and 2000 copies of ethyl acetate were mixed, it dissolved, and the ethyl acetate solution of the toner binder (1) was obtained. Reduced pressure drying was carried out for the part, and the toner binder (1) was isolated. As for 55 ** and Teta, 128 ** and TG' of Tg were 140 **.

(Creation of a toner) 240 copies of ethyl acetate solutions of the toner binder (1) of the above in a beaker, 20 copies of trimethylolpropane tribehenate (melting point of 58 **, 24 cps of melt viscosity)

and four copies of cyanine blue KRO(s) (product made from San-yo coloring matter) are put in, and it agitated at 12000 rpm and was made to dissolve and distribute uniformly by TK type homomixer at 50 **. 706 copies of ion exchange water, 294 copies of hydroxyapatite 10% suspension (super tightness 10 by Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), and 0.2 copy of sodium dodecylbenzenesulfonate were put in in the beaker, and it dissolved uniformly. Subsequently, having carried out temperature up to 50 **, and agitating to 12000 rpm by TK type homomixer, the above-mentioned toner material solution was thrown in and it agitated for 10 minutes. Subsequently, this mixed liquor was moved to KORUBEN with a rabble and a thermometer, temperature up was carried out to 98 **, the solvent was removed, pneumatic elutriation was carried out and the ** exception obtained the particle toner whose particle diameter d50 is 6 micrometers, after washing and drying. Subsequently, 0.5 copy of colloidal silica (Aerosil R972: product made from Japanese Aerosil) was mixed with the sample mill to 100 copies of particle toner, and the toner (1) of this invention was obtained. An evaluation result is shown in Table 1.

[0071]In the reaction vessel to which example 2 (composition of a prepolymer) condenser tube, the agitator, the condenser tube, and the nitrogen introducing pipe were attached, 570 copies of 2 mol of bisphenol A ethyleneoxide additions, 217 copies of isophthalic acid, and two copies of Djibouti rutin oxide are put in, After reacting at 230 ** by ordinary pressure for 8 hours and reacting by decompression of further 10 - 15mmHg for 5 hours, it cooled to 140 **, 213 copies of isophorone diisocyanate was put in, the reaction was performed at 140 ** for 5 hours, and the prepolymer (1) was obtained.

(Composition of the resin (D) which has a negative triboelectric charging group) The polycondensation of 570 copies of 2 mol of bisphenol A ethyleneoxide additions, 217 copies of terephthalic acid, and 120 copies of sulfoisophtharate was carried out at 230 ** under ordinary pressure like the above for 6 hours, and the resin (D1) which has negative triboelectric charging was obtained. AV of (D1) was 78.

(Composition of a ketimine compound) After teaching 50 copies of isophorone diamine, and 50 copies of methyl ethyl ketone into the reaction vessel with a rabble and a thermometer and performing a reaction at 50 ** for 5 hours, five copies of diethanolamines were added and the

- ketimine compound (1) was obtained.

(Creation of a toner) 174 copies of prepolymers (1) of the above in a beaker, 26 copies of ketimine compounds (1), 48 copies of ethyl acetate, and 16 copies of carbon black (MA100 by Mitsubishi Kasei Corp.) are put in, and it agitated at 12000 rpm and was made to dissolve and distribute uniformly by TK type homomixer at 60 **. Let this be resin liquid (1). 1000 copies of ion exchange water, 40 copies of polyvinyl alcohol (PVA-235 by Kuraray Co., Ltd.), and 0.3 copy of sodium dodecylbenzenesulfonate were put in in the beaker, and it dissolved uniformly. Subsequently, having carried out temperature up to 60 **, and agitating to 12000 rpm by TK type homomixer, 200 copies of resin liquid (1) was thrown in, and it agitated for 10 minutes. Subsequently, after moving this mixed liquor to KORUBEN with a rabble and a thermometer and performing a reaction at 60 ** for 10 hours, temperature up was carried out, the solvent was removed, pneumatic elutriation was carried out and the ** exception obtained the particle toner whose particle diameter d50 is 7 micrometers, after drying. Subsequently, 0.5 copy of colloidal silica (Aerosil R972: product made from Japanese Aerosil) was mixed with the sample mill to 100 copies of particle toner, and the toner (2) of this invention was obtained. An evaluation result is shown in Table 1.

[0072]The toner binder (3) was obtained like Example 1 except not using the resin (D1) which has a negative triboelectric charging group as example 3 (composition of toner binder) toner binder component.

(Composition of the resin (D) which has a negative triboelectric charging group) In the autoclave reaction vessel to which the thermometer and the agitator were attached, 646 copies of xylene was put in, 746 copies of styrene, 140 copies of acrylonitrile, 130 copies of acrylic acid, 15.5 copies of di-*t*-butyl peroxide, and the mixed solution of 118 copies of xylene were dropped at 170 ** in 3 hours after a nitrogen purge, and it held for 30 minutes at this temperature further. Subsequently, the resin (D3) which performs desolventization and has a negative triboelectric charging group was obtained. AV of (D1) was 101. (D3) The methanol solution which mixes and dissolves 100 copies in 500 copies of methanol (D3) was obtained.

(Creation of a toner) 240 copies of ethyl acetate solutions of the toner binder (3) of the above in a beaker, 20 copies of trimethylolpropane tribehenate (melting point of 58 **, 24 cps of melt viscosity) and four copies of cyanine blue KRO(s) (product made from San-yo coloring matter) are put in, and it

- agitated at 12000 rpm and was made to dissolve and distribute uniformly by TK type homomixer at 50 **. 706 copies of ion exchange water, 294 copies of hydroxyapatite 10% suspension (super tightness 10 by Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), and 0.2 copy of sodium dodecylbenzenesulfonate were put in in the beaker, and it dissolved uniformly. Subsequently, having carried out temperature up to 50 **, and agitating to 12000 rpm by TK type homomixer, the above-mentioned toner material solution was thrown in and it agitated for 10 minutes. Subsequently, this mixed liquor was moved to KORUBEN with a rabble and a thermometer, temperature up was carried out to 98 **, the solvent was removed, pneumatic elutriation was carried out and the ** exception obtained the particle toner whose particle diameter d50 is 6 micrometers, after washing and drying. Subsequently, it dried, after mixing and stirring [100 copies of particle toner] 500 copies of methanol solution of the above (D3). Subsequently, after mixing 0.5 copy of colloidal silica (Aerosil R972: product made from Japanese Aerosil) with a sample mill to 100 copies of particle toner, the toner (1) of ** and this invention was obtained. An evaluation result is shown in Table 1. The toner (3) was obtained like Example 1 except using a toner binder (3). An evaluation result is shown in Table 1. [0073]The comparison toner binder (1) and the comparison toner (1) were obtained like Example 1 except not using (D1) as resin which has a negative triboelectric charging group as comparative example 1 toner binder component. An evaluation result is shown in Table 1. [0074]The polycondensation of 354 copies of 2 mol of comparative example 2 (composition of toner binder) bisphenol-A ethyleneoxide additions and 166 copies of isophthalic acid was carried out by having made two copies of Djibouti rutin oxide into the catalyst, and the comparison toner binder (2) of the weight average molecular weight 8,000 was obtained. As for Tg of the comparison toner binder (2), 136 ** and TG' of 57 ** and Teta were 133 **. (Creation of a toner) 100 copies of aforementioned comparison toner binders (1), 200 copies of ethyl acetate solutions, and four copies of cyanine blue KRO(s) (product made from San-yo coloring matter) are put in in a beaker, and it agitated at 12000 rpm and was made to dissolve and distribute uniformly by TK type homomixer at 50 **. Subsequently, it toner-ized like Example 1 and the comparison toner (2) whose particle diameter d50 is 6 micrometers was obtained. An evaluation result is shown in Table 1.

The examples 1-3 of evaluation, and the examples 1 and 2 of comparative evaluation [0075]

[Table 1]

----- Toner No Electrification quantity (1-minute value) electrification quantity (60-minute value) MFT HOT ----- Example 1 -13.7 -16.2 135 **. Not less than 230 **. Example 2 -12.1 -15.1 More than 130 **. 230 **. Example 3 -14.0 -16.5 More than 135 **. 230 **. Comparative example 17.8 15.9 More than 135 **. 230 **. Comparative example 2 -10.1 -15.6 135 **. 170 **. ----- [0076][Valuation method]

** The electrification quantity toner 1g and 24 g of ferrite carriers for electro photography (Powdertech make; floor line 961-150) were mixed for 3 minutes using the turbular shaker mixer, and electrification quantity was measured using the blowing off electrification quantity measuring device (made by Toshiba Chemical). Further 57 part mixed and electrification quantity was measured. Let electrification quantity (3-minute value) and electrification quantity after 60-minute mixing be electrification quantity (60-minute value) for the electrification quantity after 3-minute mixing.

** The fixing unit of the commercial copying machine (SF8400A; product made from a sharp) was converted, and fixing temperature evaluated the undecidedness arrival picture developed using minimum-fixing-temperature (MFT) marketing monochrome copying machine (AR5030; product made from a sharp) using the variable fixing machine. The survival rate of the image concentration after grinding a fixed image against putt considered it as minimum fixing temperature with the fixing roll temperature used as not less than 70%.

** Fixing evaluation was carried out like the hot offset generating temperature (HOT) above-mentioned MFT, and visual evaluation of the existence of the hot offset to a fixed image was carried out. It was considered as hot offset generating temperature with the fixing roll temperature which hot offset generated.

[0077]

[Effect of the Invention] Since the negative triboelectric charging dry type toner of this invention does the following effects so, it can be conveniently used as a dry type toner used for electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

1. Excel in development nature and transfer nature.
2. Excel in heat-resistant preservability and excel in both low temperature fixability and hot offset-proof nature.

3. Since it excels in the glossiness at the time of considering it as color toner and hot offset-proof nature is excellent, it is not necessary to carry out an oil application to a fixing roll.
4. The transparency at the time of considering it as color toner is high, and excellent in a color tone.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-258953

(P2000-258953A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 8 1
	9/097			2 H 0 0 5
	9/09			3 2 1
	9/08			3 3 1
				3 4 6
				3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平11-58512	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成11年3月5日 (1999.3.5)	(72) 発明者	中西 秀男 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	平井 和之 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	福島 元 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 負帯電性乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 現像性、転写性、粉体流動性、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れた負帯電性乾式トナーを提供する。

【解決手段】 トナーバインダー (A)、ワックス (B)、着色剤 (C) からなる負帯電性トナーにおいて、該トナー表面の少なくとも一部が負帯電性基を含有する樹脂 (D) で覆われていることを特徴とする負帯電性乾式トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーバインダー（A）、ワックス（B）、着色剤（C）からなる負帯電性トナーにおいて、該トナー表面の少なくとも一部が負帯電性基を含有する樹脂（D）で覆われていることを特徴とする負帯電性乾式トナー。

【請求項2】 該トナーが、トナーバインダー（A）、ワックス（B）、着色剤（C）からなるトナー材料溶液を水系媒体中に分散することにより形成された粒子からなる請求項1記載のトナー。

【請求項3】 該トナーバインダー（A）が、ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステルからなる請求項1または2記載のトナー。

【請求項4】 該樹脂（D）の酸価が50～800である請求項1～3のいずれか記載のトナー。

【請求項5】 該樹脂（D）の負帯電性基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基、アセチルアセトナト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基である請求項1～4のいずれか記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは、フェライト粉などのキャリアまたは帯電付与部材と摩擦帯電され、感光体上に形成され静電潜像に現像される。次いで紙などに転写された後、熱ロールで加熱熔融され定着される。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系トナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロール

の劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0003】 ポリエステル系トナーバインダーの低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平2-48122号公報、特公平7-101318号公報、特開平4-211272号公報、特開平4-318012号公報）などが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら①に開示されているトナーは、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立にある程度の改善は見られるものの、耐熱保存性との両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、バインダー骨格中のウレタン結合がバインダーの負帯電性を著しく低下させるため、実用に耐えるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、負帯電性が良好で耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れた乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、トナーバインダー（A）、ワックス（B）、着色剤（C）からなる負帯電性トナーにおいて、該トナー表面の少なくとも一部が負帯電性基を含有する樹脂（D）で覆われていることを特徴とする負帯電性乾式トナーである。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳述する。本発明において、トナーバインダー（A）としては、ポリエステル樹脂（A1）、スチレン系樹脂（A2）、エポキシ樹脂（A3）、ウレタン樹脂（A4）などが用いられる。これらのうち、好ましいものは、（A1）、（A2）および（A3）である。定着時の溶解性と得られた画像の平滑性の観点から、より好ましいのはポリエステル樹脂（A1）であり、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から特に好ましいのは、ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル（A1a）である。

【0007】 ポリエステル樹脂（A1）としては、ポリオール類（1）とポリカルボン酸類（2）の重縮合物などが挙げられる。

【0008】 ポリオール類（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられる。ジオール（1-1）としては、炭素数2～1

8のアルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど）；炭素数4～1000のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；炭素数5～18の脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；炭素数12～23のビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールまたはビスフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど）付加物（付加モル数は2～20）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類（特にビスフェノールA）のアルキレンオキサイド付加物（特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの2～3モル付加物）、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコール（特にエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール）との併用である。併用の場合の比率は、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上である。

【0009】3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価～8価またはそれ以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキサイド付加物（付加モル数は2～20）などが挙げられる。

【0010】ポリカルボン酸類（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（2-1）としては、炭素数2～20のアルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など）；アルケレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケレンジカルボン酸（特にアジ

ピン酸およびドデセニルコハク酸）および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸（特にイソフタル酸およびテレフタル酸）である。3価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。ポリオール類（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0011】本発明において、ウレタン結合および／またはウレア結合で変性されたポリエステル（A1a）としては、水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とポリイソシアネート類（3）との反応物、あるいは（A1-1）とポリオール類（1）と（3）との反応物、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A1-2）と伸長剤および／または架橋剤（4）との反応物、などが挙げられる。

【0012】水酸基を含有するポリエステル（A1-1）としては、ポリオール類（1）とポリカルボン酸類（2）の重縮合物で、かつ（2）中のカルボキシル基よりも（1）中の水酸基の当量数を過剰に用いたものなどが挙げられる。水酸基を含有するポリエステルの1分子当たり含有する水酸基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレタン変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0013】ポリオール類（1）およびポリカルボン酸類（2）としては、前記のポリエステル樹脂（A1）の構成成分として記載したものと同様のものがあげられ、好ましいものも同様である。

【0014】また、水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とポリイソシアネート類（3）を反応する際に、さらにポリオール類（1）を併用することもできる。ポリオール（1）を併用することで耐ホットオフセット性が向上する点でより好ましい。ポリオール類

（1）としては、前記のポリエステル樹脂（A1）の構成成分として記載したものと同様なものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である。水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とポリオール類（1）の比率は、水酸基の当量比[OH（A1-1）]/[OH（1）]として、通常1/0～1/5、好ましくは1/0～1/3、さらに好ましくは1/0.5～1/3である。

【0015】ポリイソシアネート（3）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシア

ネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）、これらのNCO基を脱離可能な化合物（オキシム化合物、ラクタム化合物）でブロックしたもの、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば5～20重量%）の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（PAPI）〕、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。

【0017】上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0018】上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0019】上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）などが挙げられる。

【0020】また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド

変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど）、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。

【0021】また、上記のイソシアネート類のブロック化合物として、上記イソシアネート化合物のNCO基をオキシム化合物（メチルエチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム）、 ϵ -カプロラクタム、フェノール誘導体などでブロックしたものがあげられる。

【0022】これらのうちで好ましいものは6～15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4～12の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、およびこれらのブロック化合物であり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、IPDI、およびこれらのメチルエチルケトオキシム-ブロック体である。

【0023】ポリイソシアネート類（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とポリオール類（1）の合計[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。[NCO]/[OH]が2を超えたり1/2未満では、ウレタン変性ポリエステル分子の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0024】さらに、ウレタン変性ポリエステルの分子量を調整する目的で、モノオールを一部併用することもできる。モノオールとしては、アルキルアルコール（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど）；アルキルアルコール（ベンジルアルコールなど）；フェノール類のアルキレンオキシド付加物（フェノールのエチレンオキシド付加物、ノニルフェノールのエチレンオキシド付加物など）などが挙げられる。

【0025】イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A1-2）と伸長剤および/または架橋剤（4）との反応物は、水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とイソシアネート類（3）をNCO基が残存するように（3）過剰で反応させて（A1-2）とし、さらに（4）を反応させることで得ることができる。水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とイソシアネート類（3）としては、いずれも前記の水酸基を含有するポリエステル（A1-1）とポリイソシアネート類（3）との反応物の説明で記載のものと同様のものがあげられ、好ましいものも同様である。

【0026】水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー（A1-2）を得る場合、ポリイソシアネートの比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基含有

ポリエステルの水酸基[OH]のモル比 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。

【0027】該プレポリマー(A1-2)中の1分子当たりに含有する反応性基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。上記範囲にすることで、(A1-2)の伸長および/または架橋反応物の分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

【0028】伸長剤および/または架橋剤(4)としては、アミン類(4-1)、ポリオール類(4-2)、ポリメルカプタン類(4-3)、水(4-4)および4-1のアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化されたもの(4-5)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(4-1)、(4-2)、(4-4)および(4-5)であり、さらに好ましいものは、(4-1)、(4-4)および(4-5)であり、特に好ましいものは、ブロック化されたアミン類(4-5)および水(4-4)である。

【0029】アミン類(4-1)として、ジアミン(4-1a)、3~6価またはそれ以上のポリアミン(4-1b)、アミノアルコール(4-1c)、アミノメルカプタン(4-1d)およびアミノ酸(4-1e)などが挙げられる。

【0030】ジアミン(4-1a)としては、炭素数6~23の芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；炭素数5~20の脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および炭素数2~18の脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

【0031】3~6価またはそれ以上のポリアミン(4-1b)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(4-1c)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはエタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(4-1d)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはアミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(4-1e)としては、炭素数2~12のものが挙げられ、具体例としてはアミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0032】これらアミン類(4-1)のうち好ましいものは、4-1a(特に4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよびエチレンジアミン)および4-1aと少量の4-1b(特にジエチレントリア

ミン)の混合物である。混合物の比率は、4-1aと4-1bのモル比で、通常 $100/0 \sim 100/10$ 、好ましくは $100/0 \sim 100/5$ である。

【0033】ポリオール類(4-2)としては、前記のポリオール類(1)と同様のものがあげられ、好ましいものも同様である。ポリメルカプタン類(4-3)としては、エチレンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサジチオールなどが挙げられる。4-1のアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化されたもの(4-5)としては、前記4-1a~4-1eのアミン類と炭素数3~8のケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0034】伸長剤および/または架橋剤(4)の比率は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A1-2)中のNCO基のモル数 $[\text{NCO}]$ と、(4)中の活性水素基[B]のモル数の比 $[\text{NCO}]/[\text{B}]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。なお、(4)が水(4-1d)の場合は水は2価の活性水素化合物として取り扱う。 $[\text{NCO}]/[\text{B}]$ を上記範囲にすることで、耐ホットオフセット性が向上する。

【0035】さらに、必要により(D)と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、モノイソシアネート(ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど)、モノエポキシサイド(ブチルグリシジルエーテルなど)、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)；モノアミンをブロックしたもの(ケチミン化合物など)；モノオール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール；モノメルカプタン(ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど)などが挙げられる。

【0036】ポリエステル樹脂(A1)の水酸基価は通常5以上であり、好ましくは10~120、さらに好ましくは20~80である。5以下では耐熱保存性と低湿定着性の両立の面で不利になる。該(A)の酸価は通常0~120、好ましくは0~50、さらに好ましくは5~30である。

【0037】本発明において、スチレン系樹脂(A2)は、スチレン類とニトリル基含有モノマーなどを共重合して得られる。スチレン類としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどが挙げられる。ニトリル基含有モノマーとしては(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレンなどが挙げられる。これらのモノマー以外に、不飽和カルボン酸のアルキル(炭

素数1~22) エステル [メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレートなど]、ビニルエステル系モノマー [酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル系モノマー [ビニルメチルエーテルなど]、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー [塩化ビニルなど]、ジエン系モノマー (ブタジエン、イソプレン等) などを併用してもよい。

【0038】エポキシ樹脂 (A3) としては、ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) とエピクロロヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。ポリウレタン (A4) としては、ポリオール類 (1) とポリイソシアネート類 (3) の重付加物などが挙げられる。(1) および (3) としては前述のものと同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0039】本発明において、トナーバインダー (A) のGPC法で測定したポリスチレン換算ピーク分子量は、通常1000~10000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。本発明のトナーバインダーのガラス転移点 (T_g) は通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。35℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、85℃を超えると低温定着性が不十分となる。トナーバインダーの貯蔵弾性率 (G') としては、測定周波数20Hzにおいて10000dyn/cm²となる温度 ($T_{G'}$) が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度 (T_η) が、通常180℃以下、好ましくは90~160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差 ($T_{G'} - T_\eta$) は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は0~100℃が好ましい。さらに好ましくは10~90℃であり、特に好ましくは20~80℃である。

【0040】以下、負帯電性を含有する樹脂 (D) について、詳述する。本発明において、負帯電性を含有する樹脂 (D) としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基、アセチルアセトナト基などのアニオン性官能基を含有する樹脂などがあげられ

る。

【0041】該 (D) の主骨格成分としては、ポリエステル (D1)、スチレン類の (共) 重合体 (D2)、スチレン類とジエン類の共重合体 (D3)、 α 、 β -不飽和カルボン酸/アルキル (メタ) アクリレートの (共) 重合体 (D4) などがあげられる。

【0042】カルボキシ基を含有するポリエステル (D1-1) としては、ポリオール類 (1) とポリカルボン酸類 (2) の重縮合物で、かつ (2) 中のカルボキシ基を (1) 中の水酸基の当量数よりも過剰に用いたもの、(1) 中の水酸基の当量数を (2) 中のカルボキシ基よりも過剰に用いたものに3価以上のポリカルボン酸類 (2-2) を反応させたものなどがあげられる。ポリオール類 (1)、ポリカルボン酸類 (2) および3価以上のポリカルボン酸 (2-2) としては、それぞれ前記のポリエステル樹脂 (A1) の構成成分として記載したものと同様のものがあげられ、好ましいものも同様である。ポリオール類 (1) とポリカルボン酸類 (2) の重縮合物で、かつ (2) 中のカルボキシ基を (1) 中の水酸基の当量数よりも過剰に用いたもののポリオール類 (1) とポリカルボン酸 (2) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシ基 [COOH] の当量比 [OH]/[COOH] として、通常1/2~1/1、好ましくは1/1.8~1/1.02、さらに好ましくは1/1.5~1/1.05である。(1) 中の水酸基の当量数を (2) 中のカルボキシ基よりも過剰に用いたものに3価以上のポリカルボン酸類 (2-2) を反応させたもののポリオール類 (1) とポリカルボン酸 (2) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシ基 [COOH] の当量比 [OH]/[COOH] として、通常2/1~1/1、好ましくは1.8/1~1.02/1、さらに好ましくは1.5/1~1.05/1である。3価以上のポリカルボン酸類 (2-2) の比率は、ポリオール類 (1) とポリカルボン酸類 (2) の重縮合物とのモル比 [2-2]/[OH] として、通常2/1~1.02/1、好ましくは2/1~1.1/1、さらに好ましくは2/1~1.5/1である。

【0043】スルホン酸基を含有するポリエステル (D1-2) としては、ポリオール類 (1)、ポリカルボン酸類 (2) および/またはスルホン酸基を含有するポリカルボン酸類 (2-3) の重縮合物などがあげられる。スルホン酸基を含有するポリカルボン酸類 (2-3) としては、4-スルホイソフタル酸のエチレンオキシド付加体、4-スルホイソフタル酸のプロピレンオキシド付加体、4-スルホイソフタル酸のエチレン/プロピレンオキシド付加体などがあげられる。ポリオール類 (1)、およびポリカルボン酸類 (2) としては、それぞれ前記のポリエステル樹脂 (A1) の構成成分として記載したものと同様のものがあげられ、好ましいものも同様である。ポリオール類 (1) とポリカルボン酸類

(2) および/またはスルホン酸基を含有するポリカルボン酸類(2-3)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常1/2~1/1、好ましくは1/1.8~1/1.02、さらに好ましくは1/1.5~1/1.05である。

【0044】カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を含有するスチレン類の(共)重合体(D2-1)としては、上記アニオン性官能基を有する重合性単量体(d2-1)とスチレン類の(共)重合体などがあげられる。

【0045】該(d2-1)としては、例えば α 、 β -不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの1塩基酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの多塩基酸もしくはその酸無水物、これらの多塩基酸のモノアルキルエステルなど]、スルホン酸基を有する重合性単量体[アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、3-メチルプロピルアクリルアミドスルホン酸など]、リン酸基を有する重合性単量体[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(ジ)エステルなど]、スルファミン酸基を有する重合性単量体[スルファミン酸-エチレンオキサイド付加体の2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートエステルなど]、アセチルアセトナト基を有する単量体[2-アセチルアセトナトエチル(メタ)アクリレートなど]などがあげられる。これらのうち好ましいものは、 α 、 β -不飽和カルボン酸、スルホン酸基を有する重合性単量体、リン酸基を有する重合性単量体であり、特に好ましいものは(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸モノアルキルエステル、3-メチルプロピルアクリルアミドスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(ジ)エステルである。

【0046】該スチレン類の(共)重合体(D2-1)を構成するスチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 p -アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、スチレンおよびスチレンと他のスチレン類の併用であり、特に好ましいものはスチレンである。

【0047】(D2-1)においては該(d2-1)、スチレン類とともにその他の単量体を少量共重合することもできる。共重合可能なその他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど]、置換アルキル(メタ)アクリレート

[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、不飽和ニトリル類[(メタ)アクリロニトリルなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル類[ブチルビニルエーテルなど]、 α -オレフィン[ヘキセン、オクテン、ドデセンなど]などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルキル(メタ)アクリレート、置換アルキル(メタ)アクリレート、不飽和ニトリル類であり、さらに好ましくは、(1~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリルである。カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を重合性単量体(d2-1)、スチレン類と共重合可能な他の単量体の共重合比は、通常(d2-1)が5~99重量%、スチレン類が1~95重量%、その他の単量体が0~10重量%であり、好ましくは、(d2-1)が10~98重量%、スチレン類が2~90重量%、その他の単量体が0~5重量%である。

【0048】カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を含有するスチレン類とジエン類の共重合体(D3-1)としては、上記アニオン性官能基を有する重合性単量体(d2-1)とスチレン類とジエン類の共重合体などがあげられる。

【0049】(D3-1)を構成するスチレン類としては、上記(D2-1)と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ヘキサジエンおよびオクタジエンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレンであり、特に好ましいものは、ブタジエンおよびイソプレンである。(D3-1)においては該(d2-1)、スチレン類、ジエン類とともにその他の単量体を少量共重合することもできる。共重合可能なその他の単量体としては、上記(D2-1)と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を重合性単量体(d2-1)、スチレン類、ジエン類と共重合可能な他の単量体の共重合比は、通常(d2-1)が5~98重量%、スチレン類が1~94重量%、ジエン類が1~40重量%、その他の単量体が0~10重量%であり、好ましくは、(d2-1)が10~96重量%、スチレン類が2~85重量%、ジエン類が2~30重量%、その他の単量体が0~5重量%である。

【0050】カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を含有する α 、 β -不飽和カルボン酸/アルキル(メタ)アクリレートの(共)重合体(D4-1)とし

ては、ポリ(メタ)アクリル酸などの上記アニオン性官能基を有する重合性単量体(d2-1)の重合体、該

(d2-1)とアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体などがあげられる。(D4-1)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとしては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど]、置換アルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]があげられる。これらのうち好ましいものは、(1~12)のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。(D4-1)においては(メタ)アクリレートとともにその他の単量体を少量共重合することもできる。共重合可能なその他の単量体としては、不飽和ニトリル類[(メタ)アクリロニトリルなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル類[ブチルビニルエーテルなど]、 α -オレフィン[ヘキセン、オクテン、ドデセンなど]などが挙げられる。

【0051】これらのうち好ましいものは、不飽和ニトリル類であり、さらに好ましくは、(メタ)アクリロニトリルである。カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を重合性単量体(d2-1)、アルキル(メタ)アクリレートと共重合可能なその他の重合性単量体の共重合比は、通常(d2-1)が5~100重量%、アルキル(メタ)アクリレートが0~95重量%、その他の重合性単量体が0~10重量%であり、好ましくは、(d2-1)が10~96重量%、アルキル(メタ)アクリレートが0~90重量%、その他の単量体が0~5重量%である。

【0052】本発明において、負帯電性を含有する樹脂(D)の酸価は、通常50~800、好ましくは60~750、特に好ましくは70~700である。該(D)のGPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常1000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000、さらに好ましくは50,000~500,000である。

【0053】本発明において、ワックス(B)としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックス(カルナバワックス、モンタンワックス、ジステアリルケトンなど)などが挙げられる。ワックスの融点は、通常40~160℃であり、好ましくは50~120℃、さらに好ましくは60~90℃である。また、ワックスの熔融粘度

は、融点より20℃高い温度での測定値として、5~1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10~100cpsである。トナー中のワックス(B)の含有量は通常2~30重量%であり、好ましくは3~25重量%である。

【0054】本発明の着色剤(C)としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤(C)の含有量は通常2~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

【0055】本発明のトナーバインダー(A)の製造方法を例示する。ポリエステル樹脂(A1)は、ポリカルボン酸とポリオールとを、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、脱水縮合することで得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。

【0056】ウレタン結合および/またはウレア結合で変性されたポリエステル(A1a)はワンショット法、プレポリマー法などの公知の方法で得ることができ、50~140℃にて、(A1)および必要により用いるポリオール類(2)にポリイソシアネート類(3)を10分~48時間反応させることで得られる。反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート類(3)に対して不活性なものが挙げられる。

【0057】また、(A1a)はイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A1-2)を伸長剤および/または架橋剤(4)と反応して得ることができる。イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマー(A1-2)は、(A1a)と同様の製造方法で過剰のイソシアネート類(3)を使用することで得られる。(A1-2)と伸長剤および/または架橋剤(4)との反応物は、水の存在下に0~140℃で10分~48時間反応させることで得られる。この反応は、プレポリマー反応に引き続き行ってもよく、プレポリマー(A1-2)に

(4)を添加した後に水系媒体中に分散させて行っても良い。

【0058】本発明の負帯電性を含有する樹脂(D)の製造方法を例示する。カルボキシル基を含有するポリエステル(D1-1)、スルホン酸基を含有するポリエステル(D1-2)としては、ポリエステル樹脂(A1)と同様の製造方法で得ることができる。

【0059】カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、スルファミン酸基および/またはアセチルアセトナト基を含有するスチレン類の(共)重合体(D2-1)、上記アニオン性官能基を含有するスチレン類とジエン類の共重合体(D3-1)、上記アニオン性官能基を含有する α 、 β -不飽和カルボン酸/アルキル(メタ)アクリレート(共)重合体(D4-1)は、構成モノマーを公知のラジカル開始剤により共重合して得られる。ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなど)およびパーオキサイド系開始剤(ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなど)などが挙げられる。重合方法としては、溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合など公知の重合方法が使用できる。溶液重合の際に用いる溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)；ハロゲン系溶剤(ジクロロエタンなど)；およびアミド系溶剤(ジメチルホルムアミドなど)などが使用できる。溶剤を用いた場合は、重合後、常圧および減圧下に溶剤を溜去する。懸濁重合によって得る場合は、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機系の分散剤またはポリビニルアルコール、メチル化セルロースなどの有機系分散剤を用いて水中で重合することができる。重合温度は、使用するラジカル開始剤およびトナーバインダーの分子量によって選択されるが、通常5~200℃、好ましくは50~170℃である。重合時間は、通常1~48時間、好ましくは2~24時間である。

【0060】本発明の負帯電性乾式トナーは、トナーの表面の少なくとも一部が負帯電性基を含有する樹脂

(D)で覆われていることを特徴とするもので、トナー表面の該(D)での被覆は、以下に例示した方法などで行うことができる。

①トナー成分の混連時に該(D)を添加して練り込んでおき、粉碎することで(D)を表面に露出させる方法

②トナー成分の混連時に該(D)を添加して練り込んでおき、水系媒体中で湿式造粒する際に(D)を表面に移行させる方法

③(D)が可溶でトナーが不溶の溶媒に(D)を溶解しさらに(D)を分散させ一定の時間攪拌した後、溶媒を濾過または溜去して(D)の表面にコーティングする方

法

上記方法のうち、効率的にトナー表面全体を被覆できることから、方法③が好ましい。また、高画質化、解像度向上のためにトナーの小粒径化、粒度分布のシャープ化等を行うべくトナーの湿式造粒を行う場合は、方法②または③が好ましい。方法③で使用する溶媒としては、水単独でもよいが、(D)が溶けにくい場合は、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。溶媒の使用量は、トナー全体100部に対して、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナーの分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。

(D)を溶解した溶媒中でトナーを分散させる温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。トナーを分散させる時間は、通常1分~12時間、好ましくは10分~6時間である。溶媒は、上記操作後濾過または溜去するが、トナー表面の(D)での被覆を十分行うためには、溶媒を溜去する方法が好ましい。溶媒を溜去する温度としては、通常0~140℃、好ましくは25~100℃である。溜去を速やかに行うために、減圧下で行っても良い。

【0061】本発明の乾式トナーにおいては、ワックス(B)、着色剤(C)以外に、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のもの、すなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御剤の含有量は通常0~5重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものをを用いることができる。流動化剤の含有量は通常0~5重量%である。

【0062】本発明において、(A)の伸長反応および/または架橋反応により形成された粒子の粒径は、現像性と解像度の観点から、中位径(d50)が通常2~20 μ m、好ましくは3~15 μ m、さらに好ましくは4~8 μ mである。形状は球状であるほうが流動性の観点から好ましい。

【0063】本発明の乾式トナーは以下の①、②の方法などで製造することができる。

①混練粉碎法

トナー材料を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、さらに風力分級して、カラートナーを得る方法

②分散造粒法（例えば 特開平9-15902号公報に記載の方法）

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒（例えば水）に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、カラートナーを得る方法。

これらのうち好ましいものは、②分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。水系媒体中でトナー分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法、トナー原料の組成物をミクロ多孔体に通過させて水系分散体中に分散させる方法などが挙げられる。トナーバインダー（A）と他のトナー原料（着色剤、離型剤、荷電制御剤など）は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0064】分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃（加圧下）、好ましくは40~98℃である。高温のほうが、トナーバインダー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0065】トナーバインダー（A）100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満では（A）の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど）など公知のものが使用

できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0066】さらに、トナーバインダー（A）からなる分散体の粘度を低くするために、（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。トナーバインダー

（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0067】この分散体を伸長および／または架橋反応させて形成されたトナー粒子を遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって本発明の乾式トナーが得られる。得られた粉末を乾燥する方法としては、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0068】本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。本発明の乾式トナーは複写機、プリンターなどにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などが適用できる。

【0069】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0070】

【実施例】実施例1

（トナーバインダーの合成）冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、110℃まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート17部を入れて110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分

子量72000のウレタン変性ポリエステル(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物570部、テレフタル酸217部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、ピーク分子量2400、水酸基価51、酸価5の変性されていないポリエステル(a)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物570部、テレフタル酸217部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで180℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸116部を加えて180℃常圧で2時間反応させ、負帯電性を有する樹脂(D1)を得た。(D1)のAVは71であった。(D1)100部を酢酸エチル200部に溶解、混合し、ジエタノールアミン部を加えて(D1)のカルボキシル基をアミン塩とした。ウレタン変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(a)700部と負帯電性を有する樹脂(D1)の酢酸溶液300部、酢酸エチル2000部を混合、溶解しトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(1)を単離した。T_gは55℃、T_ηは128℃、T_{G'}は140℃であった。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液240部、トリメチロールプロパントリベヘネート(融点58℃、溶融粘度24cps)20部、シアニブルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパータイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで50℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d₅₀が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表1に示す。

【0071】実施例2

(プレポリマーの合成) 冷却管、攪拌機、冷却管および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物570部、イソフタル酸217部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、140℃まで冷却し、イソフロンジイソシアネート213部を入れ140℃で5時間反応を行いプレポリマー(1)を得た。

(負帯電性を有する樹脂(D)の合成) 上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物57

0部、テレフタル酸217部、スルホイソフタル酸120部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、負帯電性を有する樹脂(D1)を得た。(D1)のAVは78であった。

(ケチミン化合物の合成) 攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソフロンジアミン50部とメチルエチルケトン50部を仕込み、50℃で5時間反応を行った後、ジエタノールアミンを5部加え、ケチミン化合物(1)を得た。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のプレポリマー

(1)174部、ケチミン化合物(1)26部、酢酸エチル48部、カーボンブラック(三菱化成(株)製MA100)16部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。これを樹脂液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水1000部、ポリビニルアルコール((株)クラレ製PVA-235)40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、樹脂液(1)200部を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、60℃で10時間反応を行った後、昇温して溶剤を除去し、濾別、乾燥した後、風力分級し、粒径d₅₀が7μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(2)を得た。評価結果を表1に示す。

【0072】実施例3

(トナーバインダーの合成) トナーバインダー成分として負帯電性を有する樹脂(D1)を用いない以外は実施例1と同様にしてトナーバインダー(3)を得た。

(負帯電性を有する樹脂(D)の合成) 温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン646部を入れ窒素置換後、スチレン746部、アクリロニトリル140部、アクリル酸130部、ジ-tert-ブチルパーオキシド15.5部およびキシレン118部の混合溶液を170℃で3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持した。次いで脱溶剤を行い負帯電性を有する樹脂(D3)を得た。(D1)のAVは101であった。(D3)100部をメタノール500部に混合、溶解して(D3)のメタノール溶液を得た。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー(3)の酢酸エチル溶液240部、トリメチロールプロパントリベヘネート(融点58℃、溶融粘度24cps)20部、シアニブルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパータイト10)294

部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで50℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に上記(D3)のメタノール溶液500部を混合、攪拌した後、乾燥した。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合した後、て、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表1に示す。トナーバインダー(3)を用いる以外は実施例1と同様にしてトナー(3)を得た。評価結果を表1に示す。

【0073】比較例1

トナーバインダー成分として負帯電性基を有する樹脂として(D1)を用いない以外は実施例1と同様にして比較トナーバインダー(1)、比較トナー(1)を得た。

評価結果を表1に示す。

【0074】比較例2

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキシド2部を触媒として重縮合し、重量平均分子量8,000の比較トナーバインダー(2)を得た。比較トナーバインダー(2)のTgは57℃、Tηは136℃、TG'は133℃であった。

(トナーの作成)ピーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、粒径d50が6μmの比較トナー(2)を得た。評価結果を表1に示す。

評価例1～3および比較評価例1、2

【0075】

【表1】

トナーNo	帯電量(1分値)	帯電量(60分値)	MFT	HOT
実施例1	-13.7	-16.2	135℃	230℃以上
実施例2	-12.1	-15.1	130℃	230℃以上
実施例3	-14.0	-16.5	135℃	230℃以上
比較例1	7.8	15.9	135℃	230℃以上
比較例2	-10.1	-15.6	135℃	170℃

【0076】【評価方法】

①帯電量

トナー1gと電子写真用フェライトキャリア(パウダーテック(株)製;FL961-150)24gとをターブラーシェイカーミキサーを用いて3分間混合し、帯電量をブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカル製)を用いて測定した。さらに57分混合し、帯電量を測定した。3分混合後の帯電量を帯電量(3分値)、60分混合後の帯電量を帯電量(60分値)とする。

②最低定着温度(MFT)

市販白黒複写機(AR5030;シャープ製)を用いて現像した未定着画像を、市販複写機(SF8400A;シャープ製)の定着ユニットを改造し、定着温度が可変の定着機を用いて評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

③ホットオフセット発生温度(HOT)

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0077】

【発明の効果】本発明の負帯電性乾式トナーは以下の効果を奏することから、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとして好適に使用することができる。

1. 現像性、転写性に優れる。
2. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターマコード (参考)
		G 0 3 G 9/08	3 6 5

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 AA21 AB03
CA08 CA13 CA14 CA18 CA21
DA02 DA05 DA06 DA10